

PCT / IB 0 4 / 0 0 9 1 6
2 3 APR 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 2 3 APR 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 4 9 6 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 7 4 9 6 4]

出 願 人 財団法人神奈川科学技術アカデミー
Applicant(s):

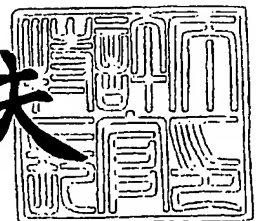
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 4 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 9 6 3 (

【書類名】 特許願
【整理番号】 KP03-423
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成15年 7月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/20
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都文京区小石川 1 - 1 0 - 5 - 1 2 0 7
 【氏名】 藤岡 洋
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都文京区本駒込 1 - 1 1 - 1 7 - 2 0 7
 【氏名】 尾嶋 正治
【特許出願人】
 【識別番号】 591243103
 【氏名又は名称】 財団法人神奈川科学技術アカデミー
【代理人】
 【識別番号】 100067736
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小池 晃
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086335
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田村 榮一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096677
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊賀 誠司
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 019530
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

イットリア安定化ジルコニア（以下、YSZという。）基板の（111）面に対して、六方晶であるInNのc軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層を有すること

を特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項 2】

上記YSZ基板の（111）面には、原子ステップが形成されていること

を特徴とする請求項1記載の窒化物半導体素子。

【請求項 3】

ZnO基板の（000-1）面又は（0001）面に対して、六方晶であるGaNのc軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層を有すること

を特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項 4】

上記ZnO基板の（000-1）面又は（0001）面には、原子ステップが形成されていること

を特徴とする請求項3記載の窒化物半導体素子。

【請求項 5】

InNからなる窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子の作製方法において、イットリア安定化ジルコニア（以下、YSZという。）基板の（111）面に対して、上記InNを蒸着させる蒸着工程を有すること

を特徴とする窒化物半導体素子の作製方法。

【請求項 6】

上記蒸着工程では、物理気相蒸着（PVD）法又は化学気相蒸着（CVD）法に基づいて上記InNをエピタキシャル成長させること

を特徴とする請求項5記載の窒化物半導体素子の作製方法。

【請求項 7】

上記YSZ基板の（111）面上に予め原子ステップを形成するステップ形成工程をさらに有し、

上記蒸着工程では、上記原子ステップが形成されたYSZ基板に対して、上記InNを蒸着させること

を特徴とする請求項5記載の窒化物半導体素子の作製方法。

【請求項 8】

上記ステップ形成工程では、（111）面結晶方位を有するYSZ基板を、800℃以上の温度で加熱処理すること

を特徴とする請求項7記載の窒化物半導体素子の作製方法。

【請求項 9】

GaNからなる窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子の作製方法において、

ZnO基板の（000-1）面又は（0001）面に対して、上記GaNを510℃以下の温度で蒸着させる蒸着工程を有すること

を特徴とする窒化物半導体素子の作製方法。

【請求項 10】

上記蒸着工程では、物理気相蒸着（PVD）法又は化学気相蒸着（CVD）法に基づいて上記GaNをエピタキシャル成長させること

を特徴とする請求項9記載の窒化物半導体素子の作製方法。

【請求項 11】

上記ZnO基板の（000-1）面又は（0001）面上に予め原子ステップを形成するステップ形成工程をさらに有し、

上記蒸着工程では、上記原子ステップが形成されたZnO基板に対して、上記GaNを蒸着させること

を特徴とする請求項 9 記載の窒化物半導体素子の作製方法。

【請求項 12】

上記ステップ形成工程では、(000-1)面又は(0001)面結晶方位を有する ZnO 基板を、ZnO の焼結体で包囲して 800℃以上の温度で加熱処理すること
を特徴とする請求項 11 記載の窒化物半導体素子の作製方法。

【請求項 13】

イットリア安定化ジルコニア基板の(111)面上に原子ステップが形成されてなること
を特徴とする半導体基板。

【請求項 14】

ZnO 基板の(000-1)面又は(0001)面上に原子ステップが形成されてなること
を特徴とする半導体基板。

【請求項 15】

(111)面結晶方位を有するイットリア安定化ジルコニア基板を 800℃以上の温度で加熱処理する加熱処理工程を有すること
を特徴とする半導体基板の作製方法。

【請求項 16】

(000-1)面又は(0001)面結晶方位を有する ZnO 基板を、ZnO 焼結体で包囲して 800℃以上の温度で加熱処理する加熱処理工程を有すること
を特徴とする半導体基板の作製方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化物半導体素子並びにその作製方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、 InN や ZnO からなる窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子及びその作製方法、並びにその窒化物半導体層を蒸着するための半導体基板及びその作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に InN 、 GaN 等に代表されるIII族の窒化物半導体は、禁制帯幅を大きく変化させることが可能であり、さらにヘテロ構造を容易に作製することができるため、特に赤外領域から可視領域、更には紫外領域の光を出射する発光素子や通信デバイスの構成材料として注目されている。

【0003】

中でも InN は、 1.0 eV 以下の禁制帯幅を有することが近年において報告されており（例えば、非特許文献1参照。）、発光波長を可視域全体に亘り設定することができるため、表示用素子として用いる場合において特に有効である。また InN は、その高い電子移動度を利用した高周波デバイス、更には太陽電池への応用も期待されている。一方、 GaN は、青色LED（Light Emitting Diode）に加えて、 GaN 系電界効果トランジスタへの応用も期待されている。

【0004】

このような窒化物半導体は、主としてMOCVD（有機金属気相成長法）等によりサファイア基板上にエピタキシャル成長させていた。

【0005】

【非特許文献1】Davydov V.Yu et al., Phys. Stat. Solidi. (b), 229(2002)

【0006】

【非特許文献2】E.S.Hellman et al., MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 1, 16(1996)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記窒化物半導体とサファイア基板の間には、極めて大きな格子不整合が存在する。このため、エピタキシャル成長時において窒化物半導体の結晶格子に加わる応力に基づきミスフィット転位が多数発生する結果、窒化物半導体層を貫通する貫通転位が発生し、良質の結晶を得ることができず、ひいては作製するデバイス全体の品質が低下してしまうという問題点が生じる。

【0008】

特に InN については、各種デバイス用構造材料への期待もさることながら、化学的に安定でかつ格子整合する基板自体が従来から存在しなかったため、上記問題点について特に改善の要請が強かった。

【0009】

また GaN については、 ZnO 基板を用いれば格子不整合を低減できることは知られていたが、 GaN と ZnO とが激しく反応する結果、ヘテロ界面に界面層が形成され良質の GaN 結晶を得ることができないという問題点もあった（例えば、非特許文献2参照。）。一方、この GaN を成長させるための基板として、 GaN に対する反応性の低い SiC を用いられる場合もある。しかしながら、この SiC 基板は、良質な GaN 結晶をエピタキシャル成長させることができるが、基板自体が高価であり、また面積の小さい基板しか得ることができないため、量産化の要請に応えることができないという問題点があった。

【0010】

そこで、本発明は上述した実施の形態に鑑みて案出されたものであり、その目的とする

ところは、 InN 、 GaN 等に代表されるIII族の窒化物半導体につき、貫通転位の発生や界面層の発生を抑えつつ良質の窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体素子及びその作製方法、またかかる窒化物半導体素子の作製に必要な半導体基板及びその作製方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明を適用した窒化物半導体素子は、イットリア安定化ジルコニア（以下、 YSZ という。）基板の（111）面に対して、六方晶である InN の c 軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層を有する。

【0012】

本発明を適用した窒化物半導体素子は、 ZnO 基板の（000-1）面又は（0001）面に対して、六方晶である GaN の c 軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層を有する。

【0013】

また、本発明を適用した窒化物半導体素子の作製方法は、 InN からなる窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子の作製方法において、イットリア安定化ジルコニア（以下、 YSZ という。）基板の（111）面に対して、上記 InN を蒸着させる蒸着工程を有する。

【0014】

また、本発明を適用した窒化物半導体素子の作製方法は、 GaN からなる窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子の作製方法において、 ZnO 基板の（000-1）面又は（0001）面に対して、上記 GaN を 510°C 以下の温度で蒸着させる蒸着工程を有する。

【0015】

また、本発明を適用した半導体基板は、イットリア安定化ジルコニア基板の（111）面上に原子ステップが形成されてなる。

【0016】

また、本発明を適用した半導体基板は、 ZnO 基板の（000-1）面又は（0001）面上に原子ステップが形成されてなる。

【0017】

また、本発明を適用した半導体基板の作製方法は、（111）面結晶方位を有するイットリア安定化ジルコニア基板を 800°C 以上の温度で加熱処理する加熱処理工程を有する。

【0018】

また、本発明を適用した半導体基板の作製方法は、（000-1）面又は（0001）面結晶方位を有する ZnO 基板を、 ZnO 焼結体で包囲して 800°C 以上の温度で加熱処理する加熱処理工程を有する。

【発明の効果】

【0019】

以上詳細に説明したように、本発明を適用した窒化物半導体素子は、イットリア安定化ジルコニア（以下、 YSZ という。）基板の（111）面に対して、六方晶である InN の c 軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層を有する。これにより、格子不整を抑えることができるため、ミスフィット転位の発生を防止することが可能となり、ひいては窒化物半導体層を貫通する貫通転位の発生を抑えることも可能となる。

【0020】

本発明を適用した窒化物半導体素子は、 ZnO 基板の（000-1）面又は（0001）面に対して、六方晶である GaN の c 軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層を有する。即ち、この窒化物半導体素子は、ヘテロ界面に界面層が形成されていないため、良質の GaN 結晶からなる窒化物半導体層を有しており、適用する各種デバイスの性能を向上させることが可能となる。

【0021】

また、本発明を適用した窒化物半導体素子の作製方法は、InNからなる窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子の作製方法において、YSZ基板の(111)面に対して、上記InNを蒸着させる蒸着工程を有する。これにより、YSZ基板の(111)面において格子不整を抑えた良質のInN結晶からなる窒化物半導体層を形成させることが可能となる。

【0022】

また、本発明を適用した窒化物半導体素子の作製方法は、GaNからなる窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子の作製方法において、ZnO基板の(000-1)面又は(0001)面に対して、上記GaNを510℃以下の温度で蒸着させる蒸着工程を有する。これにより、ZnO基板と窒化物半導体層との間において界面層の存在しない急峻な界面を作り出すことができ、良質のGaN結晶を成長させることが可能となる。

【0023】

また、本発明を適用した半導体基板は、イットリア安定化ジルコニア基板の(111)面上に原子ステップが形成されてなる。これにより、この半導体基板は、良好なInN薄膜を形成させることが可能となる。

【0024】

また、本発明を適用した半導体基板は、ZnO基板の(000-1)面又は(0001)面上に原子ステップが形成されてなる。これにより、この半導体基板は、良好なGaN薄膜を形成させることが可能となる。

【0025】

また、本発明を適用した半導体基板の作製方法は、(111)面結晶方位を有するイットリア安定化ジルコニア基板を800℃以上の温度で加熱処理する加熱処理工程を有する。これにより、この半導体基板の作製方法では、イットリア安定化ジルコニア基板の(111)面上に原子ステップを形成することが可能となる。

【0026】

また、本発明を適用した半導体基板の作製方法は、(000-1)面又は(0001)面結晶方位を有するZnO基板を、ZnO焼結体で包囲して800℃以上の温度で加熱処理する加熱処理工程を有する。これにより、この半導体基板の作製方法では、ZnO基板の(000-1)面又は(0001)面上に原子ステップを形成することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。本発明は、InN、GaN等に代表されるIII族の窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子に適用される。

【0028】

図1は、この窒化物半導体層にInNを用いた窒化物半導体素子11を示している。この窒化物半導体素子11は、イットリア安定化ジルコニア（以下、YSZという。）基板12の(111)面に対して、六方晶であるInNのc軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層13を有する。

【0029】

YSZ基板12を構成するYSZは、例えば図2(a)に示すような螢石型構造の ZrO_2 に Y_2O_3 をドーピングすることにより構成した立方晶の安定化ジルコニアであり、Zr原子の一部がY原子で置換されて構成される。このような構成からなるYSZを $(ZrO_2)_{1-X}(Y_2O_3)_X$ で表したときに、化学量 $X=0.08$ 程度である場合において、格子定数 a は 5.14 \AA となる。

【0030】

上述した結晶構造からなるYSZ基板12は、(111)面が基板表面となるように作製される。図2(b)は、上述のような結晶構造からなるYSZ基板の(111)面を、 $\langle 111 \rangle$ 方向から示している。この図2(b)に示すYSZの単位格子における(111)

面上の各 Zr 原子 (Y 原子) は、一辺の長さが $\sqrt{2}a$ である正三角形上に位置することになる。またこの正三角形上に位置する Zr 原子 (Y 原子) のうち、互いに隣接する Zr 原子 (Y 原子) 間の距離 y は、 $\sqrt{2}a/2$ で表される。ここで格子定数 a を上述の如く 5.14 Å とするとき、距離 y は、3.63 Å となる。

【0031】

また、YSZ 基板 12 上に積層形成される窒化物半導体層 13 を構成する InN は、例えば図 3 (a) に示すような六方晶のウルツ鉱型構造からなる単位格子内に In 原子と N 原子が配列されてなり、 120° 周期で対称となる。最下位層にあたる 6 つの In 原子の上位層には、3 つの N 原子が充填され、更にその上位層には 3 つの In 原子が交互に充填される。この InN の格子定数は、 $a = 3.55 \text{ Å}$ 、 $c = 5.76 \text{ Å}$ である。

【0032】

このような結晶構造からなる InN は、YSZ 基板の (111) 面に対して、図 3 (b) に示すような角度で形成される場合に、Zr 原子 (Y 原子) 位置に対する In 原子位置が合致し、格子整合性を向上させることができる。ここで隣接する Zr 原子 (Y 原子) 間の距離 $y (= 3.63 \text{ Å})$ に対し、格子定数 $a (= 3.55 \text{ Å})$ からなる六方晶の InN の格子不整は、約 2.34 % であり、YSZ 基板 12 の (111) 面に対する他の III 族の窒化物半導体の格子不整 (AlN: 14.5 %、GaN: 12.3 %) と比較しても極めて低く抑えることが可能となる。

【0033】

次に、この窒化物半導体層 13 として InN を用いた窒化物半導体素子 11 の作製方法につき説明をする。

【0034】

先ず、基板表面が (111) 面となるように切り出した YSZ 基板 12 を、例えばダイヤモンドスラリーを使用して機械研磨する。この機械研磨では、使用するダイヤモンドスラリーの粒径を徐々に微細化してゆき、最後に粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーで鏡面研磨する。このとき、更にコロイダルシリカを用いて研磨することにより、表面粗さの rms が 10 Å 以下となるまで平坦化させてもよい。

【0035】

次に、このようにして機械研磨された YSZ 基板 12 を、 800°C 以上の温度に制御された高温オープン内の空気雰囲気中に置くことにより加熱処理する。図 4 は、 1250°C で 2 時間加熱処理して作製した YSZ 基板 12 の (111) 面を原子間力顕微鏡で観察した結果を示している。この図 4 によれば、滑らかな直線状の原子ステップが YSZ 基板 12 の (111) 面上において規則的に形成されている。この原子ステップは、熱処理により再配列した結晶面により形成され、滑らかで同一の結晶方位を有する。この原子ステップの高さは、約 0.3 nm であり YSZ 基板 12 における (111) 面の間隔に、換言すれば Zr 原子の原子間距離に相当する。

【0036】

即ち、上述の条件に基づいて YSZ 基板 12 を熱処理することにより、原子ステップが形成された YSZ 基板 12 を作製することができる。この形成された原子ステップの高さは、上述の如く Zr 原子の原子間距離に相当し、これは YSZ 基板 12 上に形成され得る最小オーダの凹凸である。このような原子ステップが YSZ 基板 12 上で観察されるということは、当該原子ステップの高さ以上のオーダからなる凹凸が存在することなく、基板表面を最も平坦な状態に仕上げることを意味し、良好な InN 薄膜を形成させることが可能となる。また、このような原子ステップは、InN のエピタキシャル成長における核となりうることから、更に良好な成膜環境を作り上げることも可能となる。

【0037】

なお、上述した原子ステップは、加熱処理の温度が 800°C 以上であれば作製することは可能であるが、高温オープン内の温度が低くなる分につき、長時間に亘る加熱処理が必要となる。

【0038】

次に、物理気相蒸着（PVD）法に基づき、YSZ基板12の（111）面上にInNを蒸着させる。以下の実施の形態では、かかる蒸着をパルスレーザ堆積（Pulsed Laser Deposition: PLD）法に基づいて実行する場合につき説明をする。

【0039】

このPLD法では、例えば図5に示すようなPLD装置30を用いて窒化物半導体層13をYSZ基板12上に堆積させる。このPLD装置30は、チャンバ31内にYSZ基板12とターゲット32とを配設して構成され、またこのチャンバ31の外部において上記ターゲット32表面に対向する側に配設された光発振器33と、光発振器33により発振されたパルスレーザ光のスポット径を制御するためのレンズ34とを備え、さらにチャンバ31内へ窒素ガスを注入するためのガス供給部35とを備えて構成されている。

【0040】

チャンバ31は、充填する窒素ガスの濃度等を均一化するために設けられたものである。なお、ガス分子とパルスレーザ光の波長との関係においてYSZ基板12への吸着状態を制御すべく、チャンバ31にはガスの濃度を制御するための調整弁41が付設されている。またこのチャンバ31外部には、内部の圧力を制御するための圧力弁42が付設され、チャンバ31内の圧力は、減圧下で成膜するPLD法のプロセスを考慮しつつ、ロータリーポンプ43により例えば窒素雰囲気中において $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torrとなるように制御される。このチャンバ31には、ターゲット32と対向する面において窓31aがさらに配設されており、窓31aを介して光発振器33からのパルスレーザ光が入射される。

【0041】

光発振器33は、上記パルスレーザ光として、例えばパルス周波数が5～15Hzであり、レーザパワーが 3 J/cm^2 であり、波長が248nmであるKrFエキシマレーザを発振する。この発振されたパルスレーザ光は、レンズ34により焦点位置が上記ターゲット32近傍となるようにスポット調整され、窓31aを介してチャンバ31内に配設されたターゲット32表面に対して約 30° の角度で入射される。

【0042】

ターゲット32は、例えばIn金属（純度99.999～99.9999%）から構成され、YSZ基板12における（111）面に対して略平行となるように配設される。このターゲット32を回転軸44を介して回転駆動させつつ、上記パルスレーザ光を断続的に照射することにより、ターゲット32表面の温度を急激に上昇させ、アブレーションプラズマを発生させることができる。このアブレーションプラズマ中に含まれるIn原子は、窒素雰囲気中の窒素ガスとの衝突反応等を繰り返しながら状態を徐々に変化させてYSZ基板12へ移動する。そしてYSZ基板12へ到達したIn原子を含む粒子は、そのままYSZ基板12上の（111）面に拡散し、格子整合性の最も安定な状態で薄膜化されることになる。その結果、上記構成からなる窒化物半導体素子11が作製されることになる。

【0043】

なお、この窒化物半導体素子11は、上記説明したPLD法に限定されるものではなく、例えば分子線エピタキシャル（MBE）法やスパッタリング法等、他の物理気相蒸着（PVD）法に基づいて作製してもよいが、InNの成長においては、通常のMBE法よりもPLD法を利用する方が望ましい。実際にPLD法による20～24面のX線ロックングカーブの半値幅は、 0.35° とMBE法の 0.60° に比べ大幅に小さい。これはPLD法において例えばIn等のIII族原子が基板に入射するときの運動エネルギーが大きく、基板表面で良く動けるからであると考えられるためである。

【0044】

また、この窒化物半導体素子11は、PVD法に限定されるものではなく、例えばMOCVD法を利用した化学気相蒸着（CVD）法に基づいて作製してもよい。

【0045】

なお、このPLD法に基づくInNの蒸着過程において、反射光速電子線回折（RHE

ED) 法に基づいて、リアルタイムに状態変化を測定するようにしてもよい。このRHEED法に基づいてYSZ基板12の(111)面に対するInN結晶のRHEED像を観察した結果を図6に示す。この図6によれば、InN結晶につきシャープなストリークパターンが得られている。これは、InNにおけるYSZ基板12の(111)面に対する格子不整が2.34%と小さいためである。即ち、このようなストリークパターンより、平坦で良質な結晶が成長していることが考えられ、高品質なInN薄膜からなる窒化物半導体層12の形成を期待することができる。

【0046】

以上説明した方法に基づき作製した窒化物半導体素子11を原子間力顕微鏡で観察した結果を図7に示す。この図7によれば、YSZ基板12上に堆積された六角柱状の粒子がいたる所に観察される。これは、YSZ基板12の(111)面に対して、六方晶であるInNのc軸が略垂直となるように配向しているためである。

【0047】

次に、作製した窒化物半導体素子11の窒化物半導体層13につき、X線回折(XRD)測定を行った結果を図8(a)に示す、この図8(a)に示すXRDスペクトルによれば、ほぼ60°間隔でピークが出現しており、六方晶のInNのc軸が(111)面に対して略垂直となるように配向していることを裏付けている。

【0048】

また図8(b)は、上記XRDスペクトルのうち82°付近に生じたピークの拡大図である。この図8(b)に示す拡大図によれば、ピークの半値幅が0.45°であり、高い結晶性を有する良質なInN薄膜が得られていることが分かる。

【0049】

この作製した窒化物半導体素子11のYSZ基板12並びに窒化物半導体層13の断面をTEM (Transmission Electron Microscope) により観察した結果を図9(a)に示す。この図9(a)における図中矢印A方向は、YSZ12基板上に堆積された窒化物半導体層13を構成するInNの<0001>方向(c軸方向)である。このTEM観察像より、高品質InNが形成されていることも確認することができる。

【0050】

またこのTEM観察結果において更にB領域を拡大すると、図9(b)に示すように六方晶のInNが<0001>方向へ配向していることも確認することができる。特にこのYSZ基板12と窒化物半導体層13との間で急峻なヘテロ界面が形成されている。また、堆積されたInN47個に対して1個の割合でミスフィット転位が生じていることも確認することができる。このミスフィット転位は、InNのYSZ(111)面に対する格子不整に基づき生じたものであるが、本発明を適用した窒化物半導体素子11では、この格子不整を2.34%と非常に低いオーダで抑えることができるため、従来と比較してこのミスフィット転位の発生を防止することが可能となる。

【0051】

また、このようなミスフィット転位を大幅に抑制することにより、窒化物半導体層13を貫通する貫通転位の発生を抑えることができるため、良質のInN結晶を得ることができる。また、このような良質の結晶で構成される窒化物半導体層13を有する窒化物半導体素子11全体の品質を大幅に向上させることが可能となる。

【0052】

特にInNの禁制帯幅については、近年において1.0 eV以下と報告されており、発光波長を可視域全体に亘って設定することができるため、このInNを窒化物半導体層13として構成する窒化物半導体素子11は、発光素子や通信デバイス、更には太陽電池等、様々な用途に応用することができる。特に、この窒化物半導体素子11は、InNに対して化学的に安定でかつ格子整合するYSZ基板12を用いているため、これら応用する各種デバイスの性能を向上させることが可能となる。

【0053】

なお、本発明は上述した窒化物半導体素子11の作製方法において、予め原子ステップ

を形成させた Y S Z 基板 12 を用いる場合を例にとり説明をしたが、原子ステップの存在しない Y S Z 基板を用いても I n N を成膜することは可能である。

【0054】

また、Z r O₂ にドーブする Y₂ O₃ の化学量 X は、X = 0.08 に限定されるものではなく、用途に応じていかなる化学量で構成してもよい。この化学量 X を制御することにより Y S Z の格子定数を制御することができるため、上述した格子不整を更に小さくすることにより、ミスフィット転位を更に低減させることも可能となる。

【0055】

次に、窒化物半導体層に G a N を用いた窒化物半導体素子 51 について詳細に説明する。窒化物半導体素子 51 は、図 10 に示すように Z n O からなる Z n O 基板 52 の (0001) 面又は (000-1) 面に対して、六方晶である G a N の c 軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層 53 を有する。

【0056】

Z n O 基板 52 を構成する Z n O は、上述した図 3 (a) に示すようなウルツ鉱型の結晶構造を有し、格子定数は $a = 3.252 \text{ \AA}$ であり、禁制帯幅が 3.2 eV、励起子の結合エネルギーが 60 meV である。

【0057】

また、Z n O 基板 52 上に積層形成される窒化物半導体層 53 を構成する G a N も同様にウルツ鉱型の結晶構造を有し、格子定数は $a = 3.189 \text{ \AA}$ であり、禁制帯幅が 3.4 eV、励起子の結合エネルギーが 21 meV である。

【0058】

このような結晶構造からなる Z n O 及び G a N は、互いに格子定数がほぼ等しいため、格子不整を極力低減させることが可能となる。

【0059】

次に、この G a N を用いた窒化物半導体素子 11 の作製方法につき説明をする。

【0060】

まず、基板表面が (0001) 面又は (000-1) 面となるように切り出した Z n O 基板 52 を、例えばダイヤモンドスラリーやコロイダルシリカを用いて機械研磨する。このときも同様に表面粗さの rms が 10 Å 以下となるまで基板表面を平坦化させてもよい。

【0061】

次に、この機械研磨された Z n O 基板 52 を、800℃以上の温度に制御された高温オープン内において、図 11 に示すように Z n O の焼結体で箱状に囲んで加熱処理する。かかる場合において、Z n O 基板 52 を Z n O 焼結体により包囲していればよく、また包囲する焼結体により Z n O 基板 52 全てを包み込むことは必須とはならない。また、例えば Z n O 焼結体からなる坩堝を作製してその中に Z n O 基板 52 を載置するようにしてもよい。

【0062】

特に Z n の蒸気圧は比較的高いため、基板材料として用いる Z n O 基板 52 を加熱処理するとこれが分解してしまうという問題点があったが、図 11 の如く Z n O 焼結体により包囲した Z n O 基板 52 を加熱することにより、いわば Z n O の蒸気圧をかけた状態で加熱処理することができるため、Z n O 基板 52 自体の分解を抑制することが可能となる。

【0063】

これは、以下に説明する理由から導くことができる。即ち、Z n の蒸気圧は比較的に高いため、周囲を Z n O 焼結体で包囲しない場合には、次の反応 $2 \text{ZnO} = 2 \text{Zn} + \text{O}_2$ に基づいて Z n が効率よく Z n O 基板 52 から除去されることになる。これに対して、Z n O 基板 52 の周囲を Z n O 焼結体で包囲することにより、かかる Z n O 焼結体から Z n O 基板周囲の気相中へ Z n が逃散する結果、かかる気相中における Z n 濃度が高くなる。このため、Z n O 基板 52 中の Z n が気相中へ逃散するいわゆる逃散能を低くすることができる結果、Z n O 基板 52 自体の分解を抑制することができるためである。

【0064】

上述した加熱処理方法については、ZnO基板52のみに限定されるものではなく、以下に示す化合物からなる基板材料を同一の化合物からなる焼結体で包囲して加熱処理する場合にも適用することができる。

【0065】

例えば、LiNbO₃基板については、LiNbO₃焼結体で上述の如く包囲することにより、Liの分解を抑制することができる。また、LiTaO₃基板については、LiTaO₃で上述の如く包囲することにより、Liの分解を抑制することができる。また、SrTiO₃基板については、SrTiO₃焼結体で上述の如く包囲することにより、Srの分解を抑制することができる。また、LiGaO₂については、LiGaO₂焼結体で上述の如く包囲することにより、Liの分解を抑制することができる。また、MgO基板については、MgO焼結体で上述の如く包囲することにより、Mgの分解を抑制することができる。またLiAlO₂基板については、LiAlO₂焼結体で上述の如く包囲することにより、Liの分解を抑制することができる。また、LaSrAlTaO₃基板については、LaSrAlTaO₃焼結体で上述の如く包囲することにより、Laの分解を抑制することができる。

【0066】

更には、K, Ca, Na, Zn, Te, Mg, Sr, Yb, Li, Eu, Ca, Hg, Bi等の元素の分解を抑える場合においても上記加熱処理方法を適用することができる。

【0067】

図12(a)は、この1150℃で6.5時間加熱処理したZnO基板52の(0001)面を原子間力顕微鏡で観察した結果を示している。この図12(a)より、曲線状の原子ステップがZnO基板52の(0001)面上において形成されているのが分かる。図12(b)は、1150℃で3.5時間加熱処理したZnO基板52の(000-1)面を原子間力顕微鏡で観察した結果を示している。この図12(b)より、滑らかな直線状の原子ステップがZnO基板52の(000-1)面上において規則的に形成されているのが分かる。なお、各原子ステップの高さをこの原子間力顕微鏡を用いて測定した結果、約0.5nmであった。

【0068】

即ち、上述の条件に基づいてZnO基板52を加熱処理することにより、原子ステップが形成されたZnO基板52を結晶成長用基板として適用することが可能となる。この原子ステップが観察されることは、基板表面を最も平坦な状態に上げることができ、良好なGaN薄膜を形成させることが可能となる。またこの原子ステップは、GaNのエピタキシャル成長における核となりうることから、更に良好な成膜環境を作り上げることも可能となる。

【0069】

次に、上述したPLD法により、ZnO基板52を加熱しつつ、その(0001)面又は(000-1)面上にGaNを蒸着させる。このときPLD装置30におけるチャンバ31内の圧力は、窒素雰囲気中において 1×10^{-1} Torrとなるように制御する。また光発振器33からは、パルスレーザ光として、レーザパワーが 3 J/cm^2 であり、KrFエキシマレーザを発振する。またターゲット32は、Ga金属(純度99.99%)で構成し、このターゲット32表面に対して加熱処理されたZnO基板52の(0001)面又は(000-1)面が略平行となるように配設される。

【0070】

このターゲット32に対してパルスレーザ光を断続的に照射することにより発生させられるアブレーションプラズマには、Ga原子が含まれている。Ga原子は、窒素雰囲気中の窒素ガスとの衝突反応等を繰り返しながら状態を徐々に変化させてZnO基板52へ移動する。そしてZnO基板52へ到達したGa原子を含む粒子は、そのままZnO基板52上の(0001)面又は(000-1)面上に拡散し、格子整合性の最も安定な状態で薄膜化されることになる。その結果、上記構成からなる窒化物半導体素子51が作製されることになる。

【0071】

なお、この窒化物半導体素子 51 についても同様に他の物理気相蒸着法、化学気相蒸着法に基づいて作製してもよい。

【0072】

図 13 は、GaN 結晶の成長温度に対し、GaN/ZnO ヘテロ界面に形成される界面層の厚さを示している。この図 13 に示すように、成長温度が 550℃ 付近を超えるとヘテロ界面に形成される界面層の厚みが急激に増加する。即ち、GaN 及び ZnO は、成長温度が 550℃ 付近を超えると急激に反応することが分かる。

【0073】

ここで RHEED 法に基づいて ZnO 基板 52 の (0001) 面又は (000-1) 面に対する GaN の RHEED 像を観察した結果を図 14 に示す。図 14 (a) によれば、成長温度を 510℃ とした場合において、GaN につきシャープなストリークパターンが得られており、良質な結晶が成長していることが分かる。これに対して、図 14 (b) によれば、成長温度を 680℃ とした場合には、ヘテロ界面において界面層が生成される結果 GaN の三次元成長が生じ、明らかに GaN 結晶の成長挙動が両者間で異なることが分かる。

【0074】

次に、GIXR (Grazing Incidence X-ray Reflectivity) 法に基づき、成長温度を 510℃ として作製した窒化物半導体素子 51 に対して X 線を斜入射させて反射強度のプロファイルを解析した結果を図 15 に示す。この反射強度のプロファイルから、成長温度を 510℃ とした場合において、ヘテロ界面に界面層が全く形成されていないことが分かる。

【0075】

即ち、上記 RHEED 像や GIXR のプロファイルより、GaN の成長温度を 510℃ 以下とした場合に、GaN と ZnO との反応を抑制することができ、界面層の生成を抑えることができることが示される。

【0076】

このため、本発明に係る窒化物半導体素子 51 を作製する場合において、GaN の成長温度が 510℃ 以下となるように制御する。これにより、ZnO 基板 52 と窒化物半導体層 53 との間において界面層の存在しない急峻な界面を作り出すことが可能となる。特に、上述の如く加熱処理された ZnO 基板 52 は、ナノオーダで平坦化されているため、更に急峻なヘテロ界面を形成させることも可能となる。このため本発明では、より良質の GaN 結晶を蒸着させることができ、窒化物半導体素子 51 全体の品質を大幅に向上させることが可能となる。

【0077】

特に GaN は、その禁制帯幅により、青色 LED (Light Emitting Diode) に加えて、GaN 系電界効果トランジスタ等様々な用途に適用することができるが、ZnO 基板 52 上に良質の GaN 結晶を成長させて構成した窒化物半導体素子 51 では、これら応用する各種デバイスの性能を向上させることが可能となる。

【0078】

なお、本発明は上述した窒化物半導体素子 51 の作製方法において、予め原子ステップを形成させた ZnO 基板 52 を用いる場合を例にとり説明をしたが、原子ステップの存在しない ZnO 基板を用いても窒化物半導体層 52 を成膜することは可能である。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図 1】 窒化物半導体層に InN を用いた窒化物半導体素子を示す図である。

【図 2】 YSZ 基板の (111) 面における原子配置につき説明するための図である。

【図 3】 窒化物半導体層を構成する InN の原子配置につき説明するための図である。

【図 4】 1250℃ で 2 時間加熱処理して作製した YSZ 基板 12 の (111) 面を

原子間力顕微鏡で観察した結果を示す図である。

【図5】PLD装置の構成につき説明するための図である。

【図6】YSZ基板の(111)面に対するInN結晶のRHEED像を示す図である。

【図7】作製した窒化物半導体素子を原子間力顕微鏡で観察した結果を示す図である。

【図8】窒化物半導体層につき、X線回折測定を行った結果を示す図である。

【図9】YSZ基板並びに窒化物半導体層の断面をTEMにより観察した結果を示す図である。

【図10】窒化物半導体層にGaNを用いた窒化物半導体素子を示す図である。

【図11】機械研磨されたZnO基板を、ZnOの焼結体で箱状に囲んで加熱処理する場合につき説明するための図である。

【図12】加熱処理したZnO基板52の(0001)面を原子間力顕微鏡で観察した結果を示す図である。

【図13】GaN結晶の成長温度に対する、GaN/ZnOヘテロ界面に形成される界面層の厚さを示す図である。

【図14】ZnO基板52の(0001)面又は(000-1)面に対するGaNのRHEED像を観察した結果を示す図である。

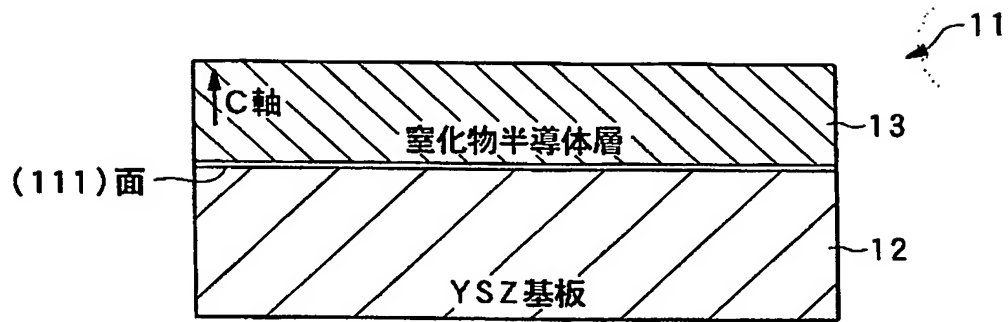
【図15】GIXR法に基づき、窒化物半導体素子51に対してX線を斜入射させて得た反射強度のプロファイルを示す図である。

【符号の説明】

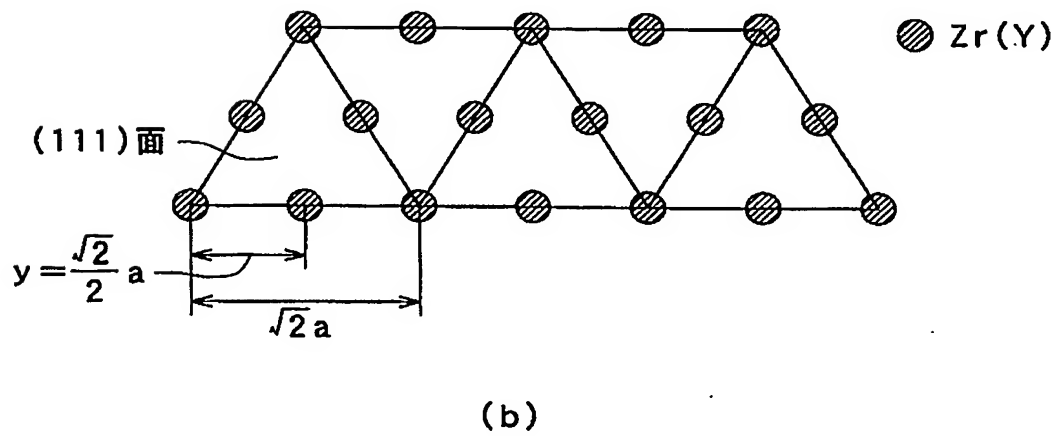
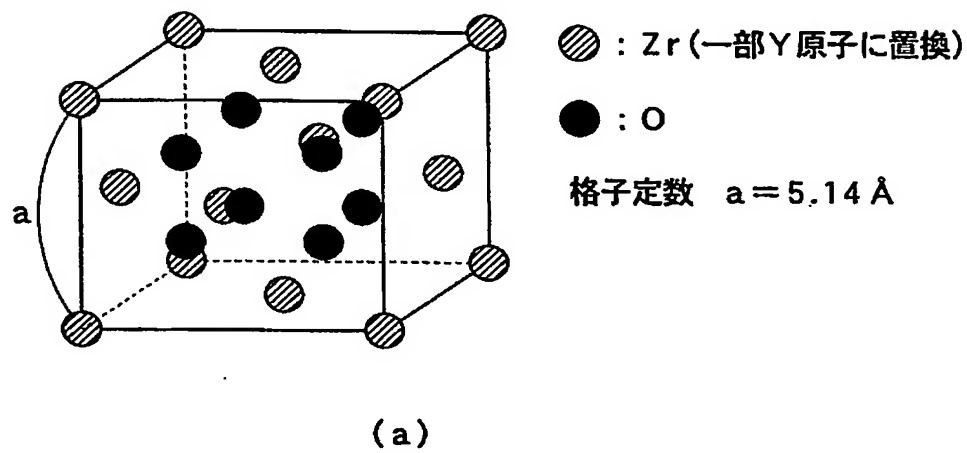
【0080】

11, 51 窒化物半導体素子、12 YSZ基板、13, 53 窒化物半導体層、52 ZnO基板

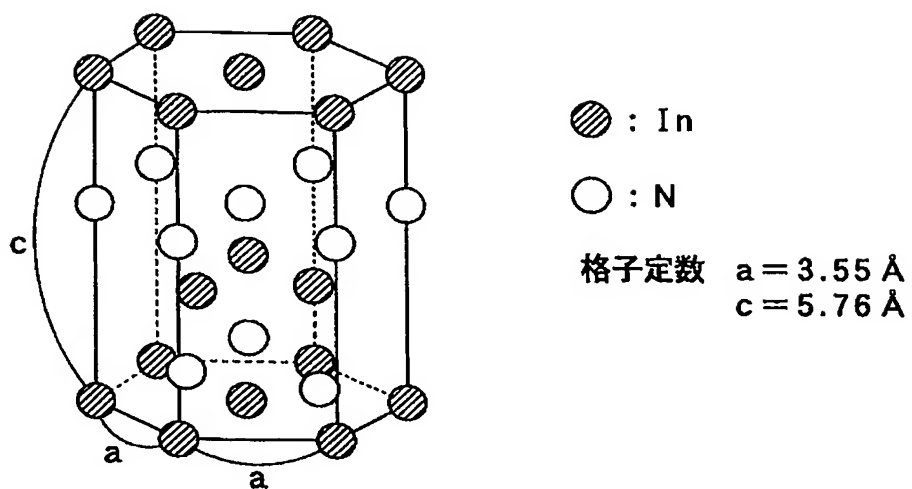
【書類名】 図面
【図 1】



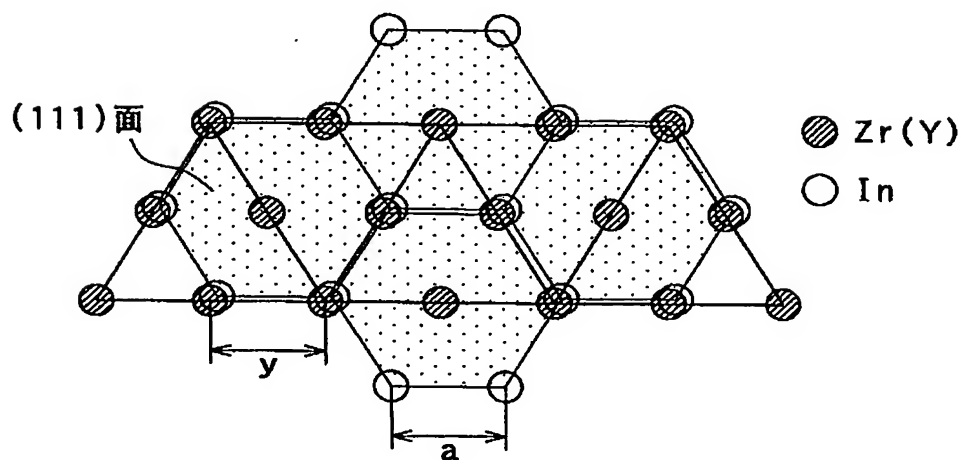
【図 2】



【図 3】

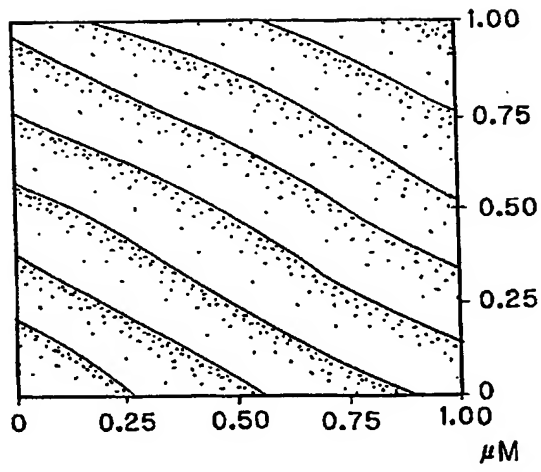


(a)

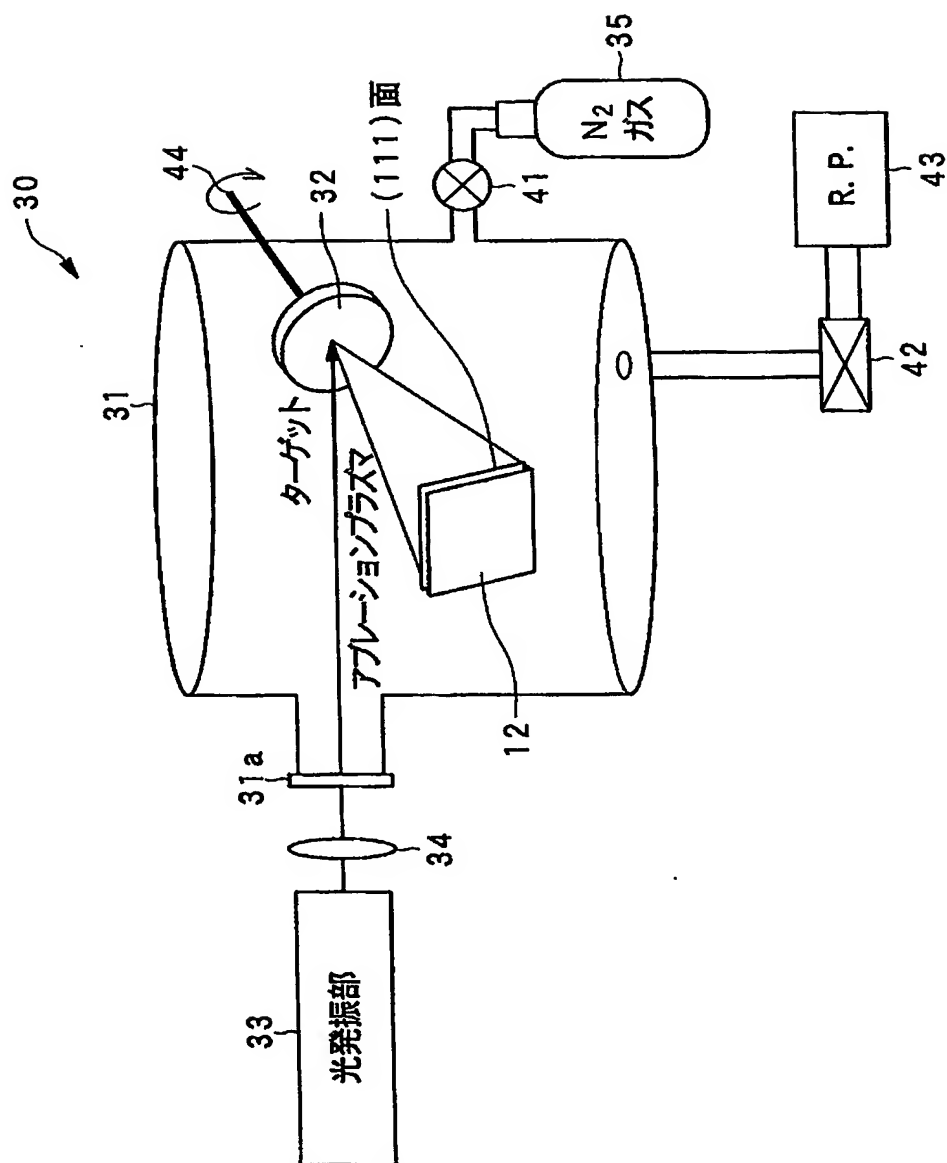


(b)

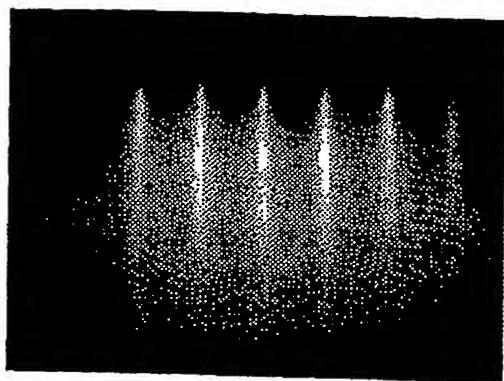
【図 4】



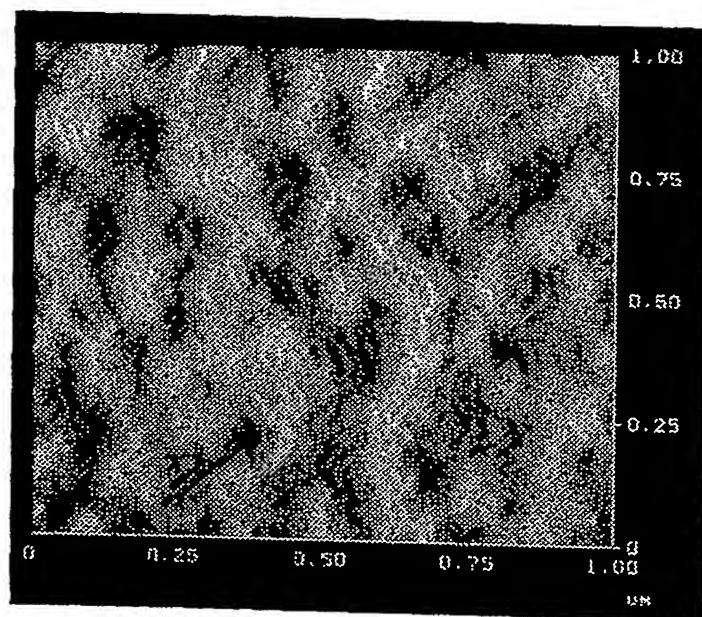
【図 5】



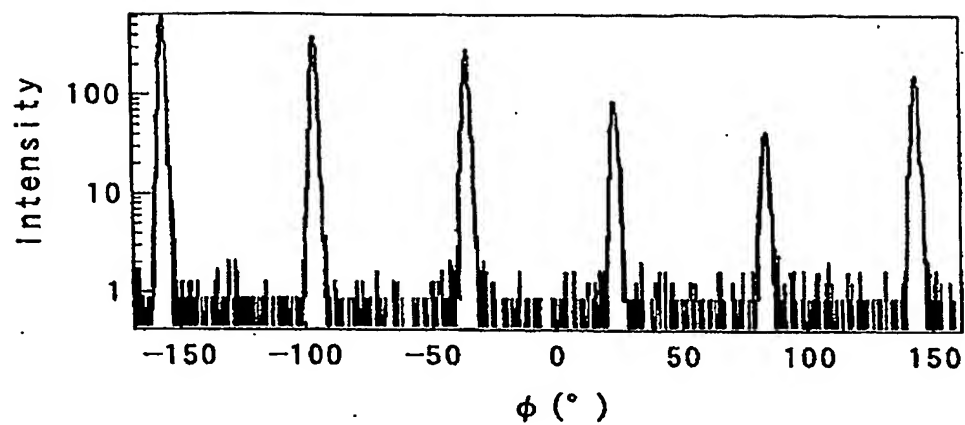
【図 6】



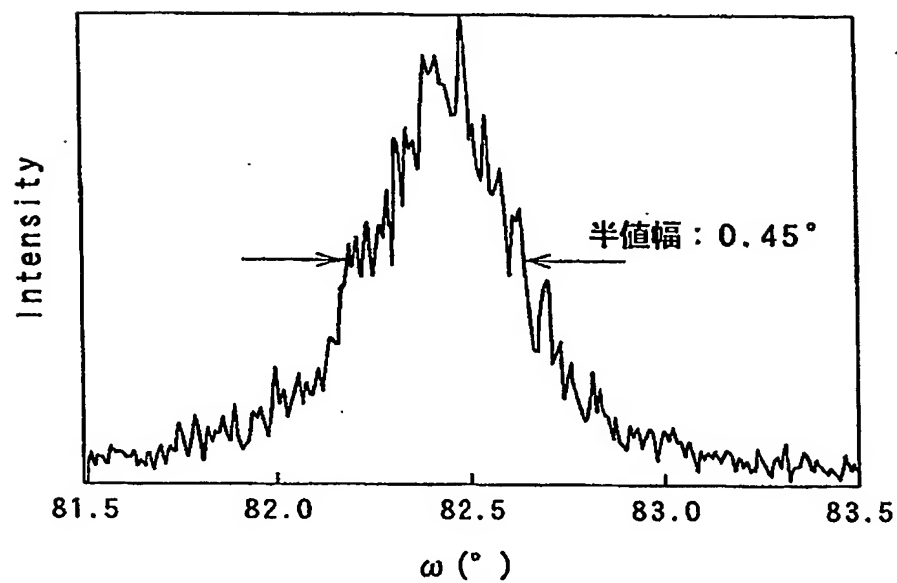
【図 7】



【図8】

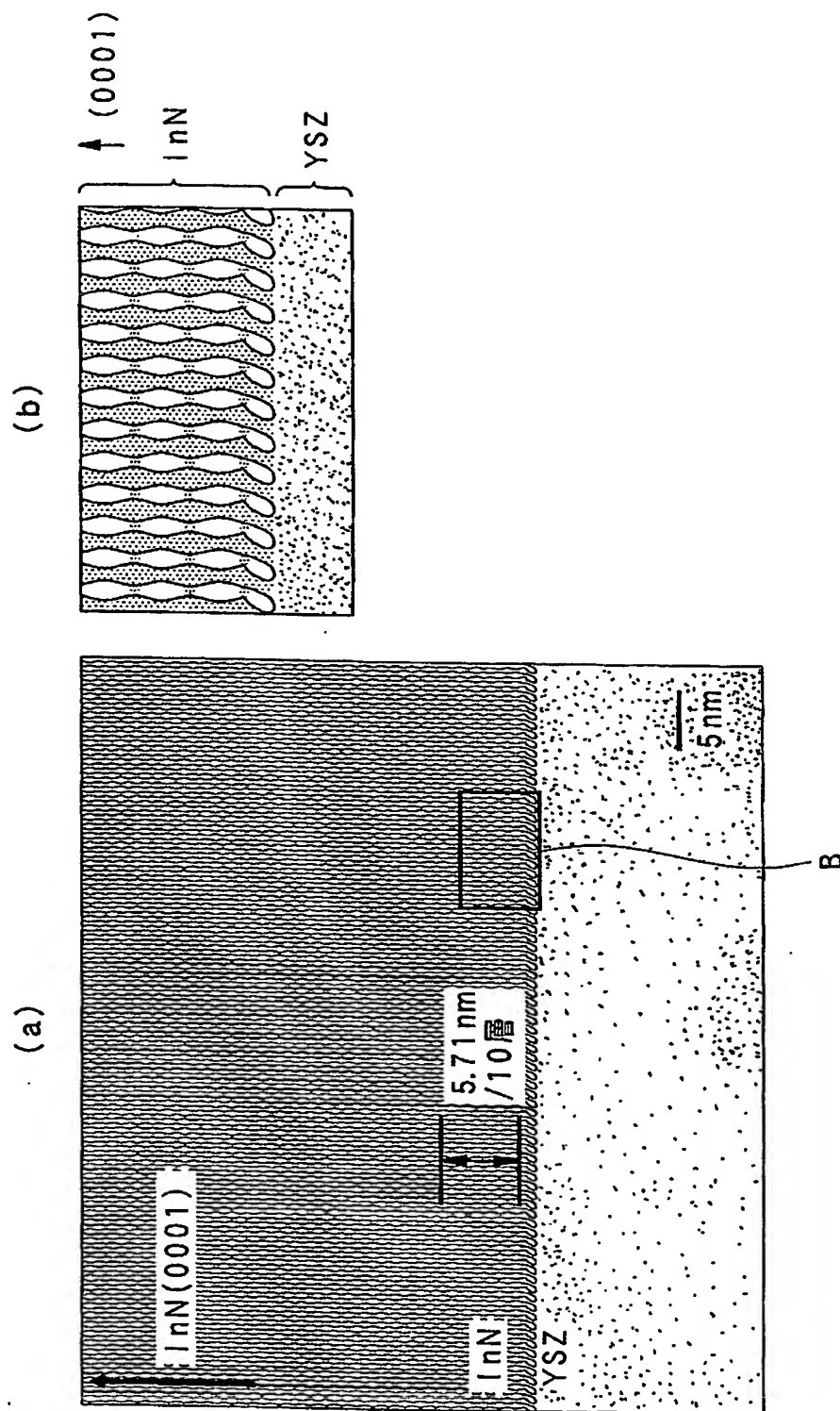


(a)

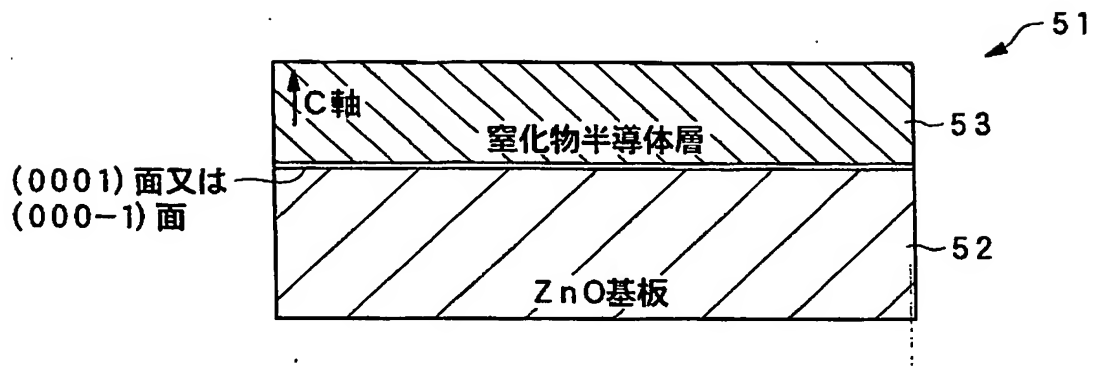


(b)

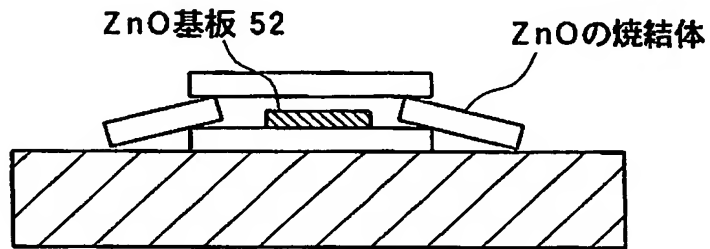
【図 9】



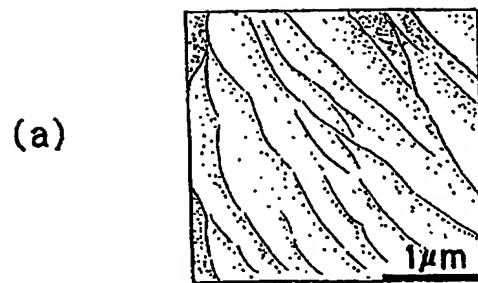
【図 10】



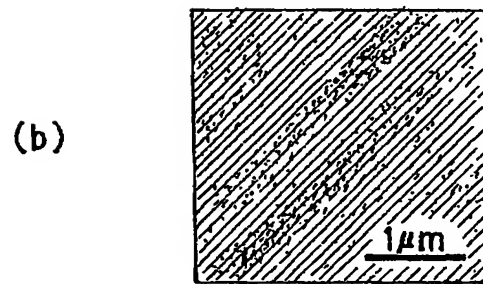
【図 11】



【図 12】

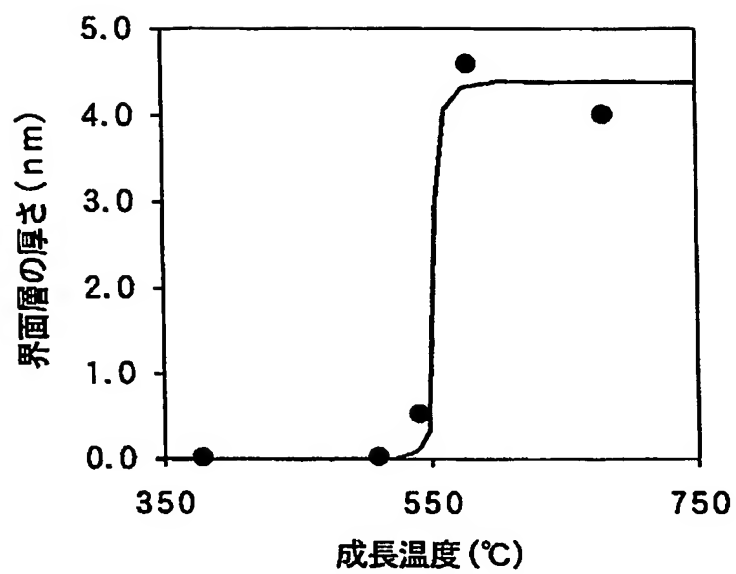


1150°C 6.5h

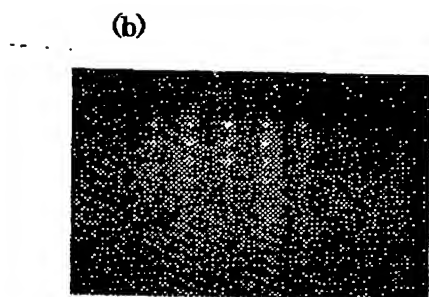
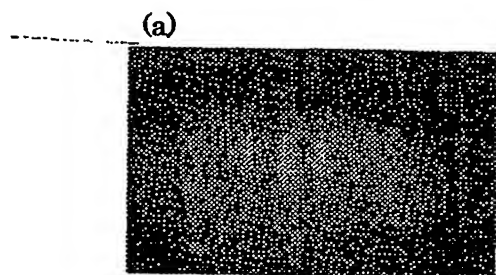


1150°C 3.5h

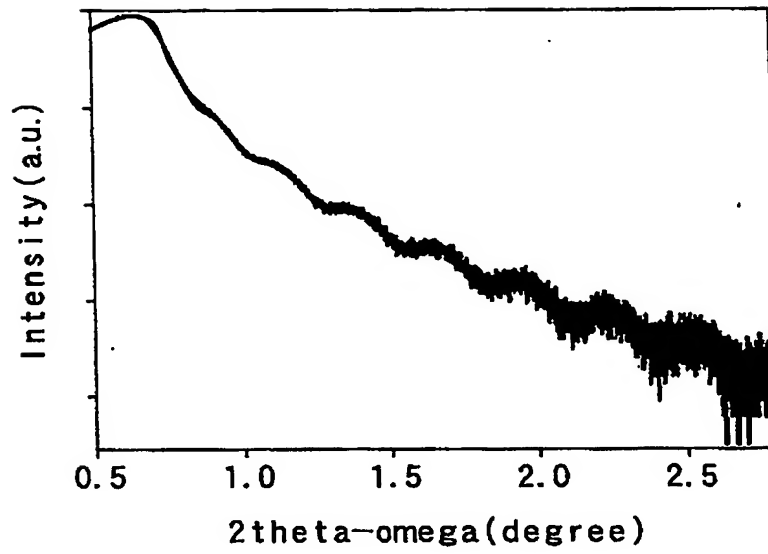
【図 13】



【図 14】



【図 15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 InN , GaN 等に代表されるIII族の窒化物半導体につき、貫通転位の発生や界面層の発生を抑えつつ良質の窒化物半導体層を成長させる。

【解決手段】 InN からなる窒化物半導体層を有する窒化物半導体素子の作製方法において、イットリア安定化ジルコニア基板12の(111)面に対して、上記 InN を蒸着させる蒸着工程を設けることにより、当該基板12の(111)面に対して、六方晶である InN のc軸が略垂直となるように配向されてなる窒化物半導体層を形成させる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 2 7 4 9 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 2 4 3 1 0 3]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 5 月 1 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号
氏 名	財団法人神奈川科学技術アカデミー

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.